



TITLE:

不飽和脂肪酸の化學 第四報. 9, 10-Dichlorstearic acid から Stearolic acid 生成の機構

AUTHOR(S):

丸山, 勉

CITATION:

丸山, 勉. 不飽和脂肪酸の化學 第四報. 9, 10-Dichlorstearic acid から Stearolic acid 生成の機構. 化学研究所講演集 1933, 3: 72-78

ISSUE DATE:

1933-03

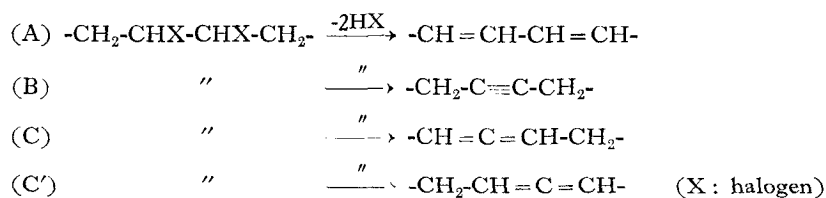
URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73533>

RIGHT:

9, 10-Dichlorostearic acid から Stearolic acid 生成の機構

一般に脂肪族化合物に於いて、炭化水素にても alcohol にても脂肪酸にても、不飽和點に halogen 添加をして得られるそれ等の halogen 誘導體に、各種鹽基を作用せしめると dehydrohalogenation を生じて再び不飽和物を生じ、且つこれは最初の不飽和度よりも程度の高い不飽和のものが得られる。この際の機構を考へるに次の諸過程がある。



(a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCHBrCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{alcoholic patash}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}=\text{CHCOOH}^{(1)}$
 β,γ -dibromcaproic acid sorbic acid

(b) $\text{CH}_3\text{CHBrCHBr(CH}_2)_7\text{COOH} \xrightarrow{\text{alcoholic patash}} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C(CH}_2)_7\text{COOH}^{(2)}$
 9,10-dibromundecanic acid undecic acid

(1)	(2)	
cis 型	trans 型	
$\begin{array}{c} \text{HCH} \\ \\ \text{XCH} \\ \\ \text{XCH} \\ \\ \text{HCH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HCH} \\ \\ \text{XCH} \\ \\ \text{HCX} \\ \\ \text{HCH} \end{array}$	<p>ち cis 型 及び trans 型の二重結合から得た halogen 添加物は立體化學的に異つて居るのは左圖の如し. 例へば oleic acid から得た oleodibromstearic acid と elaidic acid から得た eleodibromstearic acid が異なるが如し. この cis 及び trans 型に於ける halogen と水素との相對的位置の違ひから dehydrohalo-</p>

(2) Fittig: A. 161 (1872), 314; A. 200 (1879), 45.

genation が異つた方式に従つて進行することは想像されるが、この問題に就いては次報に報告する。

同様な條件の下に同族列の halogen 化合物に對する鹽基の作用は多數の文獻に見出されるけれども、或る時は (A) の如く或る時は (B) の如く進行し、其の間に何等の關係も認め得られない。斯く同族列に同様な操作を行つて區々たる結果を生じるのは解釋に苦む次第である。故に此等の反應は別種のもではなく何れも同一の經過をとつて進行し、外界及各反應物質に特有な條件の爲に反應經過中の第一段のものが取出されたり、更に進んだ第二段のものが取出されたりする爲に、一見區々たる結果を示す様に見えるのではないかと想像される。

著者は oleodichlorstearic acid の dehydrochlorination に引續き不飽和連鎖の移動が起り、(A) 及 (B) の型式の反應は別種のものに非ざることを證明したから、それに付いて以下に報告せんとするものである。

oleic acid から得た 9, 10-dichlorstearic acid (oleo-dichlorstearic acid) (10 gr) を alcoholic potash (10 gr KOH in 50 c.c. alc.) と共に 100°C で 10 時間熱し、dehydrohalogenation を行はしめた時も、140°—150°C で同操作を行つた時も、再び取り出した酸は何れも chlor を含まないものであるが、140°—150°C の方の物は結晶となり即ち stearolic acid であり、100°C の方の物は結晶とならない酸である。このものを精製する目的で methylester とすれば 192°—193°C 4 mm. で溜出し、亞鉛鹽とすれば methyl alcohol から再結することが出来る。100°C に於ける dehydrohalogenation にて得たこの新未知酸の諸性質は次の如し。

methylester b. p. 192—193°C 4 mm. 收量 80 %			
	實驗數	C : 77.65	H : 11.91
分析	理論數(C ₁₉ H ₃₄ O ₂)	C : 77.49	H : 11.64
free acid			
	實驗數	C : 76.78	H : 10.98
分析	理論數(C ₁₈ H ₃₂ O ₂)	C : 77.09	H : 11.56
亞鉛鹽 m. p. 85°C (Zn-stearolate は m. p. 114°C)			
	實驗數	C : 69.00	H : 9.82
分析	理論數[Zn(C ₁₈ H ₃₁ O ₂) ₂]	C : 69.29	H : 10.01
沃素價 (Wijs) 但し free acid に付いて			
時間 (時)	3	5	16
沃素價	45.6	57.37	70.60
水素價			
	實驗數 155.9		
	理論數 157.6 (C ₁₈ H ₃₂ O ₂ 中に二重結合二個又は三重結合一個ありとして)		

沃素價は豫期するよりも はるかに低い價を示すけれども 時間の経過と共に増加して行く。

然しながら沃素價は不飽和の位置 及び 種類によつては直に不飽和を量的に示すものではない故に、水素價を測定した。この水素價は二重結合二個又は三重結合一個の存在を示すものである。この遊離した酸 (2 gr) を再び alcoholic potash (2 gr KOH in 10 c.c. alcohol) と共に 140°—150°C に 6 時間熱した後、酸を取出すと stearolic acid (0.7 gr) が得られた。

これによりこの未知酸は oleodichlorstearic acid が stearolic acid になる中間の酸であつて、二重結合二個又は三重結合一個を有することが知られる。

この酸の不飽和の位置 及 種類を決定する爲に、Armstrong & Hilditch⁽¹⁾ 氏法に據り、其の methylester を酸化した。即ち少量の重曹を加へた methylester の acetone 溶液に、0°—5°C にて、細粉とした potassium permanganate を徐々に加へた。酸化終了後 acetone を追ひ出して後、殘留物から酸化生成物を 1% 苛性曹達溶液で數回抽出し、この抽出液を濃縮し、鹽酸にて酸性とし、ether で抽出した。

ether 層から結晶の suberic acid 及 液體の caprylic acid (蒸溜 及 Zn 鹽として、分離) を取出した。水層からは oxalic acid を Ca 鹽として取出した。以上の操作、收量を表記すれば次表の如し。

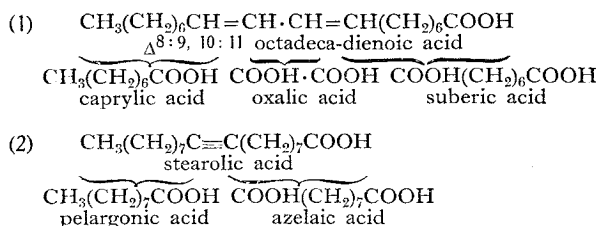
methyl ester (6 gr)		
acetone 溶液, KMnO ₄ にて酸化, acetone 蒸發, 殘渣を 1% NaOH にて洗滌, NaOH 溶液を濃縮, 酸性とし ether で抽出。		
水層	ether 層	
ammonia 性とし CaCl ₂ を加へる	液體	結晶
沈澱	蒸溜	COOH(CH ₂) ₆ COOH
Ca(COO) ₂ ·H ₂ O (2 gr)	CH ₃ (CH ₂) ₆ COOH	suberic acid (2.4 gr)
分析 實驗數 Ca: 27.35	caprylic acid	m. p. 140.50°
理論數 Ca: 27.42 [Ca(CO ₂) ₂ ·H ₂ O]	Zn 鹽として (1.4 gr)	分析 實驗數 C: 54.65 H: 8.23
	m. p. 135°	理論數 C: 55.14 H: 8.10
	分析 實驗數 Zn: 18.02	
	理論數 Zn: 18.58 [Zn(C ₈ H ₁₅ O ₂) ₂]	

對照として stearolic acid methylester (5 gr) を同様に酸化して pelargonic acid
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH} \left\{ \begin{array}{l} \text{Zn 鹽として m. p. 131°} \\ \text{分析 實驗數 Zn: 16.50} \\ \text{理論數 Zn: 17.21 [Zn(C}_9\text{H}_{17}\text{O}_2)_2] \end{array} \right\}$

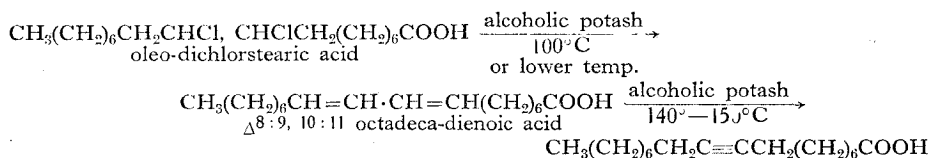
(1) Armstrong & Hilditch: J. soc. chem. Ind. 44, (1925), 180.

と, azelaic acid $\text{COOH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ {m. p. 106° 分析^{實驗數} C: 57.09 H: 8.57 }^{理論數} C: 57.41 H: 8.54 } を取出し oxalic acid は Ca 鹽として極微量を認めたに過ぎなかつた.

酸化分解生成物から推して原酸を組立つれば次式の如し.

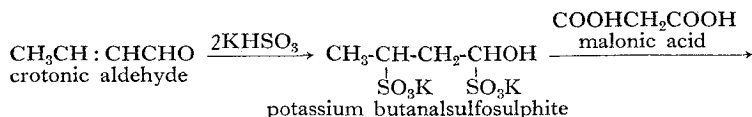


要約すれば (1) 9, 10-dichlorstearic acid (oleo-dichlorstearic acid) を 100°C にて alcoholic potash により dehydrohalogenation すれば, stearolic acid と 同 じ した halogen を含まない酸を得る. (2) この酸は alcoholic potash にて $140^\circ\text{--}150^\circ\text{C}$ に熱すると stearolic acid となる. (3) 水素價の測定にて 二重結合 2 個又は三重結合 1 個を有することが知られる. (4) methylester の酸化で 其の生成物から 8:9, 10:11 の間に二重結合 2 個 即ち共軛二重結合があることが知られる. 此等の事實から oleodichlorstearic acid は次式の経過にて stearolic acid となるのである.

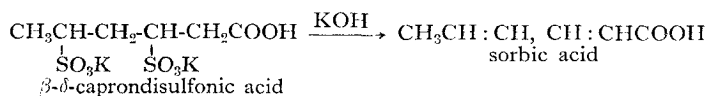


この共軛二重結合が移動して三重結合となる反應は新しい事實であつて, 少くとも脂肪酸に於いては共軛二重結合に一特性を増すものであるが故に, 更に他の酸に於いても起るものなりや否やを sorbic acid に就いて研究した.

sorbic acid は自然界からは mountain berry から取出されて居るが 著者は Notlbohm⁽¹⁾ 氏の法に従つて次の如き順序で合成した.



(1) Nottbohm: ann. 412, (1916), 49.



m. p. 132°

水素價 402.3 (理論數 400.4)

分析 實驗數 C: 63.98 H: 7.94

理論數 C: 64.25 H: 7.20

sorbic acid (0.5 gr) を alcoholic potash (0.7 gr KOH in 8 c.c. alc.) と共に 8 時間熱するに、120°C 及び 150°C では取出した酸は sorbic acid であつたが、170°C に熱したる時は sorbic acid とは異なる結晶酸 (0.3 gr) を得た。200°C 以上に熱する時は樹狀物質を得た。170°C 8 時間熱した後取出した酸は sorbic acid と結晶形を異にし (sorbic acid は長針狀なれどもこの酸は短冊狀) m. p. 128° (sorbic acid m. p. 132°) sorbic acid との混合試験にて m. p. は 124° に降下した。水素價は 408.2 にして、これは二重結合 2 個又は三重結合 1 個 (理論數 400.4) に相當するものである。分析 實驗數 C: 64.67 H: 7.58 理論數 C: 64.25 H: 7.20 即ちこの酸は sorbic acid の isomer である。次に不飽和の位置 及 種類を決定する爲に其の methylester を酸化した。この酸が豫期するが如く $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{COOH}$ ならば propionic acid と malonic acid を得る筈であるが malonic acid は Armstrong & Hilditch の方法にては一部酸化される虞れがある故に、なるべく其の酸化を防ぐ目的で操作を一部變更した。又 sorbic acid の酸化では oxalic acid 及 acetic acid を得べきである。これ等酸化生成物は何れも低級脂肪酸類である爲に acetone 溶液中の酸化に於いて若し solvent の acetone が酸化されるならば、それから生ずる酸化生成物との混雜を考へなければならない。

acetone は稀薄水溶液で alkali 性の時 KMnO_4 で酸化され、⁽¹⁾ 又純粹なる acetone は常温で KMnO_4 で酸化されない⁽²⁾等の報告があるが、何れも著者の場合に適切に該當するものでないから、著者の場合即ち -5°C 以上に温度の上昇を防いだ際 acetone が酸化されるや否やを、逆に KMnO_4 が還元されるや否やを滴定法にて調査した。此の際滴定の迅速と温度の上昇を許さない爲に oxalic acid 法に依らず 沃度法で KMnO_4 を滴定したが、acetone 溶液中にてこの滴定法が用ひられるゝことを實驗的

(1) Dennis: am. chem. J. 38, (1907), 572.

Witzemann: J. am. chem. soc. 39, (1917), 2657.

(2) Sachs: B. 34, (1901), 5497.

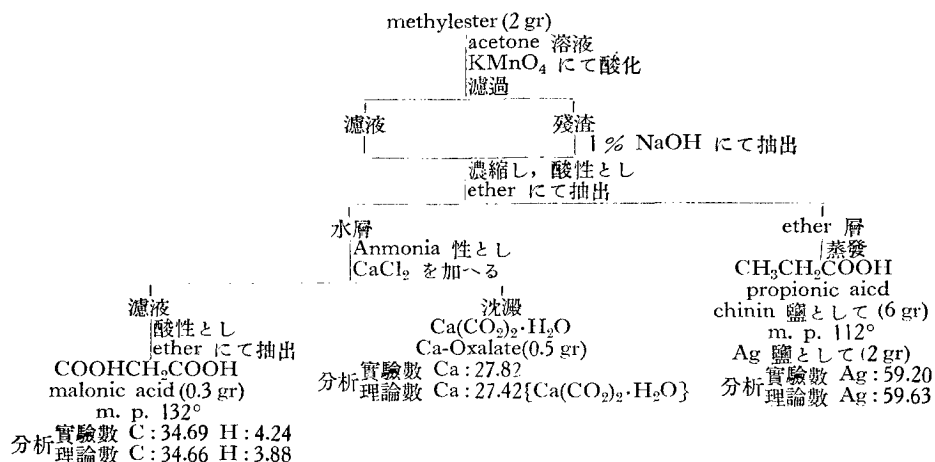
に極めて定量を行つたのは勿論である。其の結果は acetone が KMnO_4 に依つて酸化されないことを示した。次表の如し。従つて acetone の酸化生成物に依る混雜を考へに入れる必要はない。

−5°C に冷却した acetone に 0.3951 gr KMnO_4 を溶し
100 c.c. とし各時間に 1 c.c. 宛を取出し 3 c.c. KI (10%)
溶液を加へ Na-thiosulphate (0.098 on) にて滴定した。

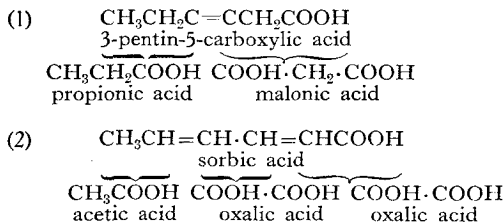
時間(分)	Na-thiosulphate (c.c.)
0	1.3 c.c.
30	1.3
60	1.3
90	1.3
120	1.3
150	1.3
180	1.3
240	1.3

sorbic acid を alcoholic potash で 170°C 8 時間處理して得た上記の酸の methylester を acetone に溶し、−5°C 以上にならない様に保ち、細粉狀 KMnO_4 を過剰にならない様に注意して徐々に加へ、酸化した。酸化終了後 acetone 溶液を沈澱から濾別し、沈澱を 1% NaOH で洗滌した。acetone 溶液 及び NaOH 抽出液を合せて濃縮し、酸性とし、ether で抽出したが、oxalic acid 及び malonic acid の ether と水との間に於ける distribution の關係から、少量の ether を用ひた。ether 層からは少量の液狀酸を、結晶として又容積を大きくして得る目的で chinin 鹽として取出し、分別結晶を試みたが各部分は同一の融點を示した。即ち chinin propionate であつた。水層からは ammonia 性とし、 CaCl_2 を加へて Ca-oxalate の沈澱を得、これを濾過した。濾液を酸性とし多量の ether で抽出して malonic acid を得た。以上の操作、收量を表記すれば以下の如し。

不飽和脂肪酸の化學



同時に對照として sorbic acid methyl ester (2 gr) を同様に酸化したが oxalic acid {ca 鹽として 分析 實驗數 Ca: 27.56} (1.2 gr) と acetic acid {chinin 鹽として m. p. 124° (8 gr), Ag 鹽として (3 gr) 分析 實驗數 Ag: 64.77} を得たのみであつた。以上の酸化分解物から原酸を組立つれば次の如し。



即ち sorbic acid も alcoholic potash にて 其の共軛二重結合が移動して三重結合となること次圖の如し。

